

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-330630

(43)Date of publication of application : 13.12.1996

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

H01S 3/18

(21)Application number : 07-317848

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 06.12.1995

(72)Inventor : NAKAMURA SHUJI

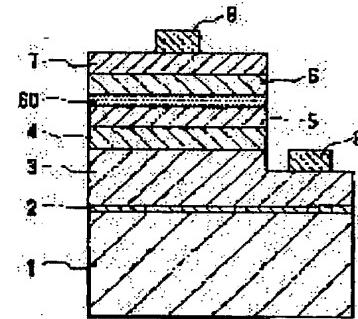
(30)Priority

Priority number : 07 66626 Priority date : 27.03.1995 Priority country : JP

(54) LIGHT-EMITTING NITRIDE SEMICONDUCTOR ELEMENT**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a light-emitting nitride semiconductor element in which the crystallinity of a first p-type clad layer is enhanced by a method wherein a second clad layer composed of a nitride semiconductor containing GaN or In is grown between an active layer and the first p-type clad layer.

CONSTITUTION: A buffer layer 2 composed of GaN is grown on the C-plane of a sapphire substrate 1, and an n-type contact layer 3 composed of Si-doped n-type GaN is then grown. Then, an n-type clad layer 4 composed of Si-doped n-type Al_{0.3}Ga_{0.7}N is grown. Then, an active layer 5 composed of Si+Zn-doped In_{0.05}Ga_{0.95}N is grown, and, in succession, a second p-type clad layer 60 composed of Mg-doped In_{0.1}Ga_{0.9}N is grown. Then, a first p-type clad layer 6 composed of Mg-doped p-type Al_{0.3}Ga_{0.7}N is grown. The second p-type clad layer on the active layer acts as a buffer layer, and the crystallinity of the first p-type clad layer can be enhanced.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 20.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2890396

[Date of registration] 26.02.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The nitride semi-conductor light emitting device characterized by forming second p mold cladding layer which consists of GaN of the nitride semi-conductor of p mold which contains an indium at least, or p mold between a barrier layer and p mold cladding layer.

[Claim 2] The nitride semi-conductor light emitting device according to claim 1 characterized by the thickness of said second p-mold cladding layer being 200A or less.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the nitride semi-conductor light emitting device which starts the light emitting device which consists of a nitride semi-conductor ($In_{a}Al_{b}Ga_{1-a-b}N$, $0 \leq a, 0 \leq b, a+b \leq 1$) used for light emitting diode (LED), a laser diode (LD), etc., especially has terrorism structure to double.

[0002]

[Description of the Prior Art] The nitride semi-conductor ($In_{a}Al_{b}Ga_{1-a-b}N$, $0 \leq a, 0 \leq b, a+b \leq 1$) is known as an ingredient of light emitting devices, such as LED, LD, etc. which emit light in ultraviolet – red. Using this semiconductor material, we announced blue LED with a luminous intensity of 1 cd in November, 1993, announced the bluish green color LED with a luminous intensity of 2 cds in April, 1994, and announced blue LED with a luminous intensity of 2 cds in October, 1994. All of such LED are produced commercially and practical use of a current display, a signal, etc. is presented with it.

[0003] The structure of the luminescence chip of the conventional blue which becomes drawing 2 from a nitride semi-conductor, and the bluish green color LED is shown. It has the structure where the laminating of the buffer layer 22 which consists of GaN on a substrate 21, n mold contact layer 23 which consists of an n mold GaN, n mold cladding layer 24 which consists of an n mold AlGaN, the barrier layer 25 which consists of an n mold InGaN, p mold cladding layer 26 which consists of a p mold AlGaN, and the p mold contact layer 27 which consists of a p mold GaN was fundamentally carried out to order. Acceptor impurity, such as donor impurities, such as Si and germanium, and/or Zn, Mg, is doped by the n mold InGaN of a barrier layer 25, the luminescence wavelength of an LED component is changing the class of impurity which changes in presentation ratio of InGaN of the barrier layer, or is doped to a barrier layer, and it is possible to make it change to ultraviolet – red. For the moment, LED with a luminescence wavelength of 510nm or less on which a donor impurity and acceptor impurity were doped by the barrier layer at coincidence is put in practical use.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The conventional LED has the output of 20 times or more by 20mA of forward current as compared with LED which a radiant power output becomes from those with about 3mW, and SiC. However, when this LED was low, for example, electrostatic pressure-proofing carried out bias of it and measured in hard flow, it had the fault that there were only 50–100V about. If LED is dealt with in the ambient atmosphere dried when electrostatic pressure-proofing was low, since a component will be easily destroyed by static electricity, it is lacking in dependability.

[0005] Therefore, it is in accomplishing this invention in view of such a situation, and as for the place made into the purpose, electrostatic pressure-proofing realizing a large nitride semi-conductor light emitting device, and raising the dependability of a nitride semi-conductor light emitting device.

[0006]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating various experiments about the nitride semi-conductor light emitting device of terrorism structure to the conventional double, we trace that many of the causes are in p mold cladding layer grown up into the degree of a barrier layer, and came to accomplish this invention. That is, the nitride semi-conductor light emitting device of this invention is characterized by forming second p mold cladding layer which consists of a nitride semi-conductor of p mold which contains an indium at least between a barrier layer and p mold cladding layer (henceforth first p mold cladding layer).

[0007] Drawing 1 is the type section Fig. showing the structure of the light emitting device concerning one example of this invention. This light emitting device shows the structure which carried out the laminating of a buffer layer 2, n mold contact layer 3, n mold cladding layer 4, a barrier layer 5, second p mold cladding layer 60, first p mold cladding layer 6, and the p mold contact layer 7 to order on the substrate 1.

[0008] The substrate of the nitride semi-conductor and grid mismatching like SiC (6H and 4H are included), ZnO and Si besides sapphire (the Ath page, C side, and the Rth page are included), and GaAs, a substrate with near nitride semi-conductor which consists of an oxide single crystal like NGO (neodium gallate) and lattice constant, etc. can be used for a substrate 1.

[0009] As for a buffer layer 2, it is desirable to grow up GaN, AlN, GaAIN, etc. by 50A – 0.1 micrometers thickness, for example, according to the MOVPE method, it can be formed by making it grow up at 400 degrees C – 600 degrees C low temperature.

[0010] n mold contact layer 3 is a layer which forms the negative electrode 8, it is desirable to grow up GaN, AlGaN, InAlGaN, etc. by 1 micrometer – 10 micrometers thickness, and the ingredient of the negative electrode and desirable ohmic contact can be acquired by choosing GaN also in it. As an ingredient of the negative electrode 8, aluminum, Au, Ti, etc. can be used preferably.

[Q011] As for n mold cladding layer 4, it is desirable to grow up GaN, AlGaN, InAlGaN, etc. by 500A – 0.5 micrometers thickness, and a crystalline good layer is obtained by choosing GaN and AlGaN also in it. Moreover, it is also possible to omit n mold cladding layer 4 or n mold contact layer 3. If either is omitted, the layer which remained will act as n mold cladding layer and an n mold contact layer.

[0012] As for a barrier layer 5, it is more desirable than a cladding layer that bandgap energy sets the presentation ratio of an indium to InGaN changed suitably by the desired band gap especially that what is necessary is just nitride semiconductors, such as small InGaN, InAlGaN, and AlGaN. Moreover, it is good also as multiplex quantum well structure which carried out the laminating of each thin film for the barrier layer 5 in combination, such as InGaN/GaN and InGaN/InGaN (presentations differ), single quantum well structure and multiplex quantum well structure — which barrier layer — also setting — a barrier layer — n mold and p mold — although any are sufficient, it is desirable, especially when luminescence between bands with narrow half-value width, exciton luminescence, or quantum well level luminescence is obtained and an LED component and LD component are realized by considering especially as a non dope (additive-free). If a barrier layer is made into single quantum well (SQW:single quantum well) structure or multiplex quantum well (MQW:multiplex quantum well) structure, a light emitting device with a very high output will be obtained. It is the layer which pointed out the structure of a barrier layer where luminescence between the quantum level by InGaN of a non dope was obtained, in SQW and MQW, for example, constituted the barrier layer from InXGa1-XN ($0 \leq X < 1$) of a single presentation at SQW, and strong luminescence between quantum level is obtained by making still more preferably 100A or less of thickness of InXGa1-XN into 70A or less. Moreover, MQW is taken as the multilayers which carried out two or more laminatings of the thin film of InXGa1-XN ($X = 0$ and $X = 1$ are included in this case) with which presentation ratios differ. Thus, luminescence to about 365nm – 660nm is obtained by luminescence between quantum level by setting a barrier layer to SQW and MQW. As thickness of the well layer of quantum structure, 70A or less is desirable as mentioned above. Multiplex quantum well structure constitutes a well layer from InXGa1-XN, and, as for a barrier layer, it is desirable to constitute by InYGa1-YN (for Y=0 to be included in Y<X and this case) similarly. Since it can grow up at the same temperature if a well layer and a barrier layer are especially formed by InGaN preferably, a crystalline good barrier layer is obtained. If 150A or less of thickness of a barrier layer is made into 120A or less still more preferably, a high power light emitting device will be obtained. Moreover, a donor impurity and/or acceptor impurity may be doped to a barrier layer 5. If the crystallinity of the barrier layer which doped the impurity is the same as a non dope, and a donor impurity is doped, compared with the thing of a non dope, bands luminescence reinforcement can be strengthened further. Although peak wavelength can be brought to about 0.5eV low energy side rather than the peak wavelength of luminescence between bands if acceptor impurity is doped, half-value width becomes large. If acceptor impurity and a donor impurity are doped to coincidence, luminescence reinforcement of the barrier layer which doped only acceptor impurity can be enlarged further. When realizing the barrier layer which doped especially acceptor impurity, as for the conductivity type of a barrier layer, it is desirable to dope donor impurities, such as Si, to coincidence and to consider as n mold. A barrier layer 5 can be grown up by several angstroms – 0.5 micrometers thickness. However, when setting a barrier layer to SQW or MQW, it is desirable to form second n mold cladding layer which consists of a nitride semi-conductor of n mold containing In or an n mold GaN between n mold cladding layer 4 and a barrier layer 5.

[0013] Next, it is necessary to form second p mold cladding layer 60 of this invention which is the description most by GaN of the nitride semi-conductor (InXAlYGa1-X-YN, $0 < X, Y \leq 0, X+Y < 1$) of p mold which contains an indium at least, or p mold. Especially the thing to form with the nitride semi-conductor which does not contain aluminum, such as InGaN or GaN, in it is desirable. As for the thickness of second p mold cladding layer 60, it is still more desirable still more preferably to form by thickness 100A or less 200A or less. It is because it becomes possible to raise electrostatic pressure-proofing of a light emitting device, maintaining most radiant power outputs of a light emitting device by adjusting to thickness 200A or less. Conversely, when the thickness is thicker than 200A, it is in the inclination for the output of a light emitting device to decline.

[0014] As for first p mold cladding layer 6, it is desirable to grow up GaN, AlGaN, InAlGaN, etc. by 500A – 0.5 micrometers thickness, and a crystalline good layer is obtained by choosing GaN and AlGaN also in it. Moreover, when the configuration of first p mold cladding layer 6 is the same as the presentation of second p mold cladding layer 60, the presentation ratio of first p mold cladding layer 6 is changed, and bandgap energy is made the same as second p mold cladding layer 60, or it enlarges.

[0015] p mold contact layer 7 is a layer which forms a positive electrode 9, for example, it is desirable to grow up GaN, AlGaN, InAlGaN, etc., and the ingredient of a positive electrode and desirable ohmic contact can be acquired by choosing GaN also in it. As a positive electrode ingredient, nickel, Au, etc. can be used preferably. Moreover, it is also possible to omit p mold contact layer 7 or first p mold cladding layer 6. If either is omitted, the layer which remained will act as first p mold cladding layer and a p mold contact layer.

[0016] The light emitting device of this invention is obtained using vapor growth, such as MOVPE (metal-organic chemical vapor deposition), MBE (molecular-beam vapor growth), and HDVPE (hydride vapor growth), by carrying out the laminating of InaAlbGa1-a-bN ($0 \leq a, 0 \leq b, a+b \leq 1$) with conductivity types, such as n mold and p mold, on a substrate. Although the nitride semi-conductor of n mold is obtained also in the state of a non dope, it is obtained by introducing donor impurities, such as Si, germanium, and S, into a semi-conductor layer into crystal growth. The carrier concentration of n type layer can be adjusted by adjusting such donor impurity concentration. On the other hand, the nitride semi-conductor layer of p mold is obtained by introducing acceptor impurity, such as Mg, Zn, Cd, calcium, Be, and C, into a semi-conductor layer into crystal growth similarly, or performing annealing above 400 degrees C after installation. The carrier concentration of p type layer can be adjusted by adjusting these acceptor impurity concentration similarly. In order that a buffer layer 2 may ease the grid mismatching of a substrate 1 and a nitride semi-conductor, it is prepared, but a buffer layer may not be formed in

case the substrate which carried out lattice matching to a nitride semi-conductor like SiC and ZnO, and a substrate with a near lattice constant and a nitride semi-conductor is used.

[0017]

[Function] In the conventional LED, first p mold cladding layer containing aluminum was grown up on the barrier layer containing In. On the other hand, in this invention, second p mold cladding layer which consists of a nitride semi-conductor which newly contains GaN or In between a barrier layer and first p mold cladding layer is grown up. Electrostatic pressure-proofing of a light emitting device can be raised by this configuration. As for this, second p mold cladding layer on a barrier layer carries out an operation of a buffer layer, improves the crystallinity of first p mold cladding layer, and is raising electrostatic pressure-proofing of a component. The nitride semi-conductor has a property with the soft crystal itself in order of descending of bandgap energy, and AlN>GaN>InN. That is, compared with first p mold cladding layer with large bandgap energy, the crystal of the nitride semi-conductor containing In or second p mold cladding layer which consists of GaN itself is softer than second p mold cladding layer. Since the crystallinity of first p mold cladding layer grown up on that second p mold cladding layer when second p mold cladding layer which is this soft crystal carries out an operation of a buffer layer becomes good and a lattice defect decreases, electrostatic pressure-proofing of the whole component improves.

[0018] The thickness of second p mold cladding layer which acts suitably as a buffer layer has desirable 200A or less. Although electrostatic pressure-proofing tends to improve, when thickness is too thick, many crystal defects occur in the second p mold cladding layer itself, and the inclination to be hard coming to act as a buffer layer has them at it, so that second p mold cladding layer is stacked thickly. If first p mold cladding layer is grown up on second p mold cladding layer with many crystal defects, since a crystal defect will get across even to first p mold cladding layer, first crystalline good p mold cladding layer stops being able to grow up easily. For this reason, when the thickness of second p mold cladding layer is too thick, it is in the inclination for the output of a light emitting device to decline. Especially the minimum of the thickness of second p mold cladding layer may not limit, and may be formed by several angstroms thickness which hits one atomic layer and two atomic layers.

[0019]

[Example] This invention is explained based on a concrete example below. The following examples show the growth approach by the MOVPE method.

[0020] An example 1 is explained based on [example 1] drawing 1. First, the buffer layer 2 which becomes C side of the silicon on sapphire 1 set to the reaction container from GaN at 500 degrees C is grown up by 500A thickness using TMG (trimethylgallium) and NH₃.

[0021] Next, temperature is raised to 1050 degrees C and TMG and n mold contact layer 23 which consists of an Si dope n mold GaN using silane gas in addition to NH₃ are grown up by 4-micrometer thickness.

[0022] Then, TMA (trimethylaluminum) is added to material gas and n mold cladding layer 4 which similarly consists of an Si dope n mold aluminum0.3Ga0.7N layer at 1050 degrees C is grown up by 0.1-micrometer thickness.

[0023] Next, temperature is lowered to 800 degrees C and the barrier layer 5 which consists of Si+Zn dope n mold In0.05Ga0.95N is grown up by 0.1-micrometer thickness using TMG, TMI (trimethylindium), NH₃, silane gas, and DEZ (diethyl zinc).

[0024] Then, 50A of second p mold cladding layer 60 which consists of Mg dope p mold In0.01Ga0.99N at 800 degrees C using TMG, TMI (trimethylindium), NH₃, and Cp2Mg (magnesium cyclopentadienyl) gas is grown up.

[0025] Next, temperature is raised to 1050 degrees C and first p mold cladding layer 6 which consists of Mg dope p mold aluminum0.3Ga0.7N is grown up by 0.1-micrometer thickness using TMG, TMA, NH₃, and Cp2Mg (magnesium cyclopentadienyl).

[0026] Then, p mold contact layer 7 which consists of a Mg dope p mold GaN using TMG, NH₃, and Cp2Mg at 1050 degrees C is grown up by 0.5-micrometer thickness.

[0027] After reaction termination, temperature is lowered to a room temperature, a wafer is picked out from a reaction container, annealing of a wafer is performed at 700 degrees C, and p type layer is further formed into low resistance. Next, the mask of a predetermined configuration is formed in the front face of p mold contact layer 7 of the maximum upper layer, and it etches until the front face of n mold contact layer 3 is exposed. The negative electrode 8 which becomes the front face of n mold contact layer 3 from Ti and aluminum, and the positive electrode 9 which becomes the front face of p mold contact layer 7 from nickel and Au are formed after etching. After electrode formation, after dividing a wafer into the chip of 350-micrometer angle, it considered as the LED component. This LED component showed with Vf3.6V, 450nm of emission peak wavelengths, and a half-value width [of 70nm] blue luminescence by If20mA, and the radiant power output was 3mW. Furthermore, when electrostatic pressure-proofing was measured having applied the reverse bias to the two electrodes of this LED, a component did not break to 400V.

[0028] [Example 2] When thickness of second p mold cladding layer 60 was made into 100A and also the LED component was obtained like the example 1, the radiant power output was the same as that of 3mW, and electrostatic pressure-proofing was improving to 450V.

[0029] [Example 3] When thickness of second p mold cladding layer 60 was made into 200A and also the LED component was obtained like the example 1, the radiant power output of electrostatic pressure-proofing [2.5mW and] was improving to 550V.

[0030] [Example 4] Although electrostatic pressure-proofing improved to 650V when thickness of second p mold cladding layer 60 was made into 300A and also the LED component was obtained like the example 1, the radiant power output declined to 1mW.

[0031] [Example 5] When the Mg dope p mold GaN was formed in second p mold cladding layer 60 by 10A thickness and

also the LED component was obtained like the example 1, the 3mW as an example 1 with the same radiant power output and electrostatic pressure-proofing were 360V.

[0032] [Example 6] drawing 3 is the typical sectional view showing the structure of the light emitting device concerning an example 6. The place where this light emitting device differs from the light emitting device of drawing 1 is just going to form second n mold cladding layer 40 which consists of a nitride semi-conductor of n mold which contains In as a new buffer layer, or an n mold GaN between n mold cladding layer 4 and a barrier layer 5. If it is desirable to form by thickness (10A or more and 0.1 micrometers or less) and it makes thickness of second n mold cladding layer 40 and a barrier layer 5 300A or more further, first n mold cladding layer 40 containing In and the barrier layer 5 containing In act as a buffer layer, a crack does not go into n mold cladding layer 4 and p mold cladding layer 6, but this second cladding layer 40 can grow up to be them with sufficient crystallinity. Furthermore, by growing up this second n mold cladding layer 40, the barrier layer which does not dope an impurity is realizable, half-value width is narrow and high luminescence of an output can be obtained.

[0033] This second n mold cladding layer 40 acts as a buffer layer between n mold cladding layers 4 containing a barrier layer 5, and aluminum and Ga. that is, the lattice constant of the n mold cladding layer 4 and the barrier layer 5 which contain aluminum and Ga since second n mold cladding layer 40 containing In and Ga has the property soft as a property of a crystal — there is work which absorbs distortion produced according to a coefficient-of-thermal-expansion difference as it is irregular. Therefore, since a crack does not go into a barrier layer 5 and n mold cladding layer 4 considering a barrier layer 5 as SQW and MQW in which thickness has thin quantum structure, even if it makes a barrier layer into quantum structure, a barrier layer deforms elastically, and the crystal defect of a barrier layer decreases. That is, also in the condition that the thickness of a barrier layer is thin, since the crystallinity of a barrier layer becomes good, a radiant power output increases. Furthermore, when the barrier layer made thickness thin, a radiant power output increases according to the quantum effectiveness and the exciton effectiveness. In other words, by the conventional light emitting device, it had prevented that a crack went into a cladding layer and a barrier layer by thickening thickness of a single barrier layer with 1000A or more. However, since distortion by the coefficient-of-thermal-expansion difference and the stacking fault has always started the barrier layer and the thickness of a barrier layer is over deformable critical thickness elastically in the conventional light emitting device, it cannot deform elastically, but many crystal defects are produced in a barrier layer, and it seldom shines in luminescence between bands. By forming this second n mold cladding layer 40, it is possible in the barrier layer of quantum structure to raise the radiant power output of a light emitting device by leaps and bounds.

[0034] After growing up n mold cladding layer 4 in an example 1, temperature is lowered to 800 degrees C and, specifically, second n mold cladding layer 40 which consists of Si dope n mold In0.01Ga0.99N is grown up by 500A thickness using TMG, TMI (trimethylindium), NH₃, and silane gas.

[0035] Then, the barrier layer 5 of the single quantum well structure which consists of non dope n mold In0.05Ga0.95N at 800 degrees C using TMG, TMI, and NH₃ is grown up by 80A thickness. When the rest grew up second p mold cladding layer 60, first p mold cladding layer 6, and p mold contact layer 7 and was used as the LED component like the example 1, this LED component showed blue luminescence of Vf3.2V and 400nm of emission peak wavelengths by If20mA, and the radiant power output was 12mW. Furthermore, the half-value width of an emission spectrum is 20nm, and showed luminescence with very sufficient color purity. Moreover, it was 400V like [electrostatic pressure-proofing] the example 1.

[0036] In the [example 7] example 6, the barrier layer which becomes 25A from non dope In0.01Ga0.99N about the well layer which consists the presentation of a barrier layer 5 of non dope In0.05Ga0.95N is grown up by 50A thickness. This actuation was repeated 13 times, the laminating of the well layer was carried out to the last, and the barrier layer 6 with a total thickness of 1000A was grown up. When the rest grew up second p mold cladding layer 60, first p mold cladding layer 6, and p mold contact layer 7 and was used as the LED component like the example 1, this LED component showed blue luminescence of Vf3.2V and 400nm of emission peak wavelengths by If20mA, and the radiant power output was 12mW. Furthermore, the half-value width of an emission spectrum is 20nm, and showed luminescence with very sufficient color purity. Moreover, electrostatic pressure-proofing was 500V. Rather than the barrier layer of single quantum well structure, this shows that the electrostatic pressure-proofing of the direction of the component which has the barrier layer of multiplex quantum well structure is high.

[0037] Although the radiant power output declined to 3mW since, as for this LED component, the thickness of a barrier layer became thick when thickness of the [example 8] barrier layer 5 was made into 500A and also the LED component was obtained like the example 6, it was 390nm of emission peak wavelengths, and with a half-value width [of 20nm] blue luminescence was shown, and electrostatic pressure-proofing was 400V.

[0038] [Example 9] When thickness of second p mold cladding layer 60 was made into 200A and also the LED component was obtained like the example 6, with 400nm of emission peak wavelengths and a half-value width [of 20nm] blue luminescence was shown as well as the example 6, and the radiant power output of electrostatic pressure-proofing [10mW and] was improving to 550V.

[0039]

[Effect of the Invention] In the environment which it was weak to electrostatic pressure-proofing, and was especially dried in the conventional nitride semi-conductor light emitting device, the component broke easily with static electricity and it was lacking in dependability. However, since electrostatic pressure-proofing of a light emitting device improved by this invention, the component became that it is hard to be destroyed easily, and dependability improved extremely.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The type section Fig. showing the structure of the light emitting device concerning one example of this invention.

[Drawing 2] The type section Fig. showing the structure of the conventional light emitting device.

[Drawing 3] The type section Fig. showing the structure of the light emitting device concerning other examples of this invention.

[Description of Notations]

- 1 Substrate
- 2 Buffer layer
- 3 n mold contact layer
- 4 n mold cladding layer
- 5 Barrier layer
- 60 Second p mold cladding layer
- 6 First p mold cladding layer
- 7 p mold contact layer
- 8 Negative electrode
- 9 Positive electrode

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-330630

(43)公開日 平成8年(1996)12月13日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 L 33/00
H 0 1 S 3/18

識別記号

序内整理番号

F I

H 0 1 L 33/00
H 0 1 S 3/18

技術表示箇所

C

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全6頁)

(21)出願番号 特願平7-317848

(22)出願日 平成7年(1995)12月6日

(31)優先権主張番号 特願平7-66626

(32)優先日 平7(1995)3月27日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000226057

日亞化学工業株式会社
徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 中村 修二

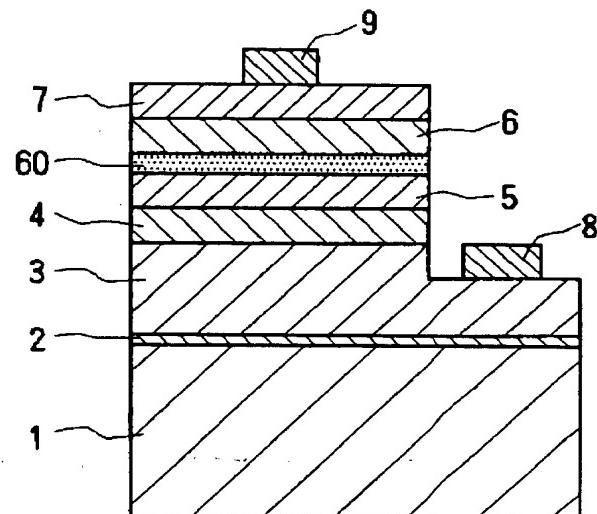
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亞化
学工業株式会社内

(54)【発明の名称】窒化物半導体発光素子

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 静電耐圧が大きい窒化物半導体発光素子を実現して、窒化物半導体発光素子の信頼性を向上させる。

【解決手段】 活性層5と第一のp型クラッド層6との間に、少なくともインジウムを含むp型の窒化物半導体、またはp型のGaNよりなる第二のp型クラッド層60が形成されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】活性層とp型クラッド層との間に、少なくともインジウムを含むp型の窒化物半導体、またはp型のGaNよりなる第二のp型クラッド層が形成されていることを特徴とする窒化物半導体発光素子。

【請求項2】前記第二のp型クラッド層の膜厚が200オングストローム以下であることを特徴とする請求項1に記載の窒化物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は発光ダイオード(LED)、レーザダイオード(LD)等に使用される窒化物半導体($In_{1-a}Al_aN$, $0 \leq a, 0 \leq b, a+b \leq 1$)よりなる発光素子に係り、特にダブルヘテロ構造を有する窒化物半導体発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】紫外～赤色に発光するLED、LD等の発光素子の材料として窒化物半導体($In_{1-a}Al_aN$, $0 \leq a, 0 \leq b, a+b \leq 1$)が知られている。我々はこの半導体材料を用いて、1993年11月に光度1cdの青色LEDを発表し、1994年4月に光度2cdの青緑色LEDを発表し、1994年10月には光度2cdの青色LEDを発表した。これらのLEDは全て製品化されて、現在ディスプレイ、信号等の実用に供されている。

【0003】図2に窒化物半導体よりなる従来の青色、青緑色LEDの発光チップの構造を示す。基本的には、基板21の上に、GaNよりなるバッファ層22、n型GaNよりなるn型コンタクト層23と、n型AlGaNよりなるn型クラッド層24と、n型InGaNよりなる活性層25と、p型AlGaNよりなるp型クラッド層26と、p型GaNよりなるp型コンタクト層27とが順に積層された構造を有している。活性層25のn型InGaNにはSi、Ge等のドナー不純物および/またはZn、Mg等のアクセプター不純物がドープされており、LED素子の発光波長は、その活性層のInGaNのIn組成比を変更するか、若しくは活性層にドープする不純物の種類を変更することで、紫外～赤色まで変化させることができるとになっている。今のところ、活性層にドナー不純物とアクセプター不純物とが同時にドープされた発光波長510nm以下のLEDが実用化されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来のLEDは順方向電流20mAで発光出力は3mW近くあり、SiCよりなるLEDと比較して20倍以上の出力を有している。しかしながらこのLEDは静電耐圧が低く、例えば逆方向でバイアスして測定するとおよそ50～100Vしかないという欠点があった。静電耐圧が低いと乾燥した雰囲気中でLEDを取り扱うと、容易に静電気により素子

が破壊されるので、信頼性に乏しい。

【0005】従って、本発明はこのような事情を鑑みて成されたものであって、その目的とするところは静電耐圧が大きい窒化物半導体発光素子を実現して、窒化物半導体発光素子の信頼性を向上させることにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】我々は従来のダブルヘテロ構造の窒化物半導体発光素子について、種々の実験を重ねた結果、活性層の次に成長させるp型クラッド層

10 に、その原因の多くがあることを突き止め、本発明を成すに至った。即ち、本発明の窒化物半導体発光素子は活性層とp型クラッド層(以下、第一のp型クラッド層といふ。)との間に、少なくともインジウムを含むp型の窒化物半導体よりなる第二のp型クラッド層が形成されていることを特徴とするものである。

【0007】図1は本発明の一実施例に係る発光素子の構造を示す模式断面図である。この発光素子は基板1の上にバッファ層2、n型コンタクト層3、n型クラッド層4、活性層5、第二のp型クラッド層60、第一のp型クラッド層6、p型コンタクト層7を順に積層した構造を示している。

【0008】基板1にはサファイア(A面、C面、R面を含む)の他、SiC(6H、4Hを含む)、ZnO、Si、GaAsのような窒化物半導体と格子不整合の基板、またNGO(ネオジウムガレート)のような酸化物単結晶よりなる窒化物半導体と格子定数の近い基板等を使用することができる。

【0009】バッファ層2はGaN、AlN、GaAlN等を例えば50オングストローム～0.1μmの膜厚で成長させることが好ましく、例えばMOVPE法によると400℃～600℃の低温で成長させることにより形成できる。

【0010】n型コンタクト層3は負電極8を形成する層であり、GaN、AlGaN、InAlGaN等を例えば1μm～10μmの膜厚で成長させることが好ましく、その中でもGaNを選択することにより負電極の材料と好ましいオーミック接触を得ることができる。負電極8の材料としては例えばAl、Au、Ti等を好ましく用いることができる。

【0011】n型クラッド層4はGaN、AlGaN、InAlGaN等を例えば500オングストローム～0.5μmの膜厚で成長させることが好ましく、その中でもGaN、AlGaNを選択することにより結晶性の良い層が得られる。また、n型クラッド層4、n型コンタクト層3のいずれかを省略することも可能である。どちらかを省略すると、残った層がn型クラッド層およびn型コンタクト層として作用する。

【0012】活性層5はクラッド層よりもバンドギャップエネルギーが小さいInGaN、InAlGaN、AlGaN等の窒化物半導体であれば良く、特に所望のバ

ンドギャップによってインジウムの組成比を適宜変更した $In_xGa_{1-x}N$ にすることが好ましい。また活性層 5 を例えば In_xGa_N/GaN 、 In_xGa_N/In_xGa_N （組成が異なる）等の組み合わせで、それぞれの薄膜を積層した多重量子井戸構造としてもよい。単一量子井戸構造、多重量子井戸構造いずれの活性層においても、活性層は n 型、p 型いずれでもよいが、特にノンドープ（無添加）とすることにより半値幅の狭いバンド間発光、励起子発光、あるいは量子井戸準位発光が得られ、LED 素子、LD 素子を実現する上で特に好ましい。活性層を单一量子井戸（SQW：single quantum well）構造若しくは多重量子井戸（MQW：multiquantum well）構造とすると非常に出力の高い発光素子が得られる。SQW、MQW とはノンドープの In_xGa_N による量子準位間の発光が得られる活性層の構造を指し、例えば SQW では活性層を单一組成の $In_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x < 1$) で構成した層であり、 $In_xGa_{1-x}N$ の膜厚を 100 オングストローム以下、さらに好ましくは 70 オングストローム以下とすることにより量子準位間の強い発光が得られる。また MQW は組成比の異なる $In_xGa_{1-x}N$ （この場合 $x = 0$ 、 $x = 1$ を含む）の薄膜を複数積層した多層膜とする。このように活性層を SQW、MQW とすることにより量子準位間発光で、約 365 nm～660 nm までの発光が得られる。量子構造の井戸層の厚さとしては、前記のように 70 オングストローム以下が好ましい。多重量子井戸構造では井戸層は $In_xGa_{1-x}N$ で構成し、障壁層は同じく $In_yGa_{1-y}N$ ($y < x$ 、この場合 $y = 0$ を含む) で構成することが望ましい。特に好ましくは井戸層と障壁層を In_xGa_N で形成すると同一温度で成長できるので結晶性のよい活性層が得られる。障壁層の膜厚は 150 オングストローム以下、さらに好ましくは 120 オングストローム以下にすると高出力な発光素子が得られる。また、活性層 5 にドナー不純物および／またはアクセプター不純物をドープしてもよい。不純物をドープした活性層の結晶性がノンドープと同じであれば、ドナー不純物をドープするとノンドープのものに比べてバンド間発光強度をさらに強くすることができる。アクセプター不純物をドープするとバンド間発光のピーク波長よりも約 0.5 eV 低エネルギー側にピーク波長を持っていくことができるが、半値幅は広くなる。アクセプター不純物とドナー不純物を同時にドープすると、アクセプター不純物のみドープした活性層の発光強度をさらに大きくすることができる。特にアクセプター不純物をドープした活性層を実現する場合、活性層の導電型は Si 等のドナー不純物を同時にドープして n 型とすることが好ましい。活性層 5 は例えば数オングストローム～0.5 μm の膜厚で成長させることができる。ただし、活性層を SQW、若しくは MQW とするときは、n 型クラッド層 4 と活性層 5 の間に In を含む n 型の窒化物半導体、または n 型 GaN よりなる第二の n 型クラ

ッド層を形成することが望ましい。

【0013】次に本発明の最も特徴である第二の p 型クラッド層 6 0 は少なくともインジウムを含む p 型の窒化物半導体 ($In_xAl_{1-x}yGa_{1-y}N$ 、 $0 < x, y \leq 0, x+y < 1$) または p 型の GaN で形成する必要がある。その中でも In_xGa_N 、または GaN 等の Al を含まない窒化物半導体で形成することが特に好ましい。さらに第二の p 型クラッド層 6 0 の膜厚は 200 オングストローム以下、さらに好ましくは 100 オングストローム以下の膜厚で形成することが好ましい。なぜなら、200 オングストローム以下の膜厚に調整することにより、発光素子の発光出力をほとんど維持したまま、発光素子の静電耐圧を上げることが可能となるからである。逆にその膜厚が 200 オングストロームよりも厚いと、発光素子の出力が低下する傾向にある。

【0014】第一の p 型クラッド層 6 は GaN、AlGaN、InAlGaN 等を例えば 500 オングストローム～0.5 μm の膜厚で成長させることができ、その中でも GaN、AlGaN を選択することにより結晶性の良い層が得られる。また、第二の p 型クラッド層 6 0 の組成と第一の p 型クラッド層 6 の構成が同じである場合、第一の p 型クラッド層 6 の組成比を変化させて、バンドギャップエネルギーを第二の p 型クラッド層 6 0 と同じとするか、または大きくする。

【0015】p 型コンタクト層 7 は正電極 9 を形成する層であり、例えば GaN、AlGaN、InAlGaN 等を成長させることができ、その中でも GaN を選択することにより正電極の材料と好ましいオーミック接觸を得ることができる。正電極材料としては Ni、Au 等を好ましく用いることができる。また、p 型コンタクト層 7、第一の p 型クラッド層 6 のいずれかを省略することも可能である。どちらかを省略すると、残った層が第一の p 型クラッド層および p 型コンタクト層として作用する。

【0016】本発明の発光素子は例えば MOVPE（有機金属気相成長法）、MBE（分子線気相成長法）、HDVPE（ハイドライド気相成長法）等の気相成長法を用いて、基板上に $In_xAl_{1-x}yGa_{1-y}N$ ($0 \leq a, 0 \leq b, a+b \leq 1$) を n 型、p 型等の導電型で積層することによって得られる。n 型の窒化物半導体はノンドープの状態でも得られるが、Si、Ge、S 等のドナー不純物を結晶成長中に半導体層中に導入することによって得られる。これらのドナー不純物濃度を調整することにより、n 型層のキャリア濃度を調整できる。一方、p 型の窒化物半導体層は Mg、Zn、Cd、Ca、Be、C 等のアクセプター不純物を同じく結晶成長中に半導体層中に導入するか、または導入後 400 °C 以上でアニーリングを行うことにより得られる。同様にこれらアクセプター不純物濃度を調整することにより、p 型層のキャリア濃度を調整することができる。バッファ層 2 は基板 1 と

窒化物半導体との格子不整合を緩和するために設けられるが、SiC、ZnOのような窒化物半導体と格子定数が近い基板、窒化物半導体と格子整合した基板を使用する際にはバッファ層が形成されないこともある。

【0017】

【作用】従来のLEDでは例えばInを含む活性層の上にAlを含む第一のp型クラッド層を成長させていた。一方、本発明では新たに活性層と第一のp型クラッド層との間にGaNまたはInを含む窒化物半導体よりなる第二のp型クラッド層を成長させている。この構成により発光素子の静電耐圧を向上させることができる。これは活性層の上の第二のp型クラッド層がバッファ層の作用をして、第一のp型クラッド層の結晶性を良くして素子の静電耐圧を向上させている。窒化物半導体はバンドギャップエネルギーの大きい順、AlN>GaN>InNの順に結晶自体が柔らかい性質を持っている。つまり、Inを含む窒化物半導体、またはGaNよりなる第二のp型クラッド層は、第二のp型クラッド層よりもバンドギャップエネルギーが大きい第一のp型クラッド層に比べて結晶自体が柔らかい。この柔らかい結晶である第二のp型クラッド層がバッファ層の作用をすることにより、その第二のp型クラッド層の上に成長させる第一のp型クラッド層の結晶性が良くなり、格子欠陥が少なくなるので、素子全体の静電耐圧が向上するのである。

【0018】バッファ層として好適に作用する第二のp型クラッド層の膜厚は200オングストローム以下が好ましい。第二のp型クラッド層を厚く積むほど静電耐圧は向上する傾向にあるが、膜厚が厚すぎると、その第二のp型クラッド層自体に結晶欠陥が多く発生してしまいバッファ層として作用しにくくなる傾向にある。結晶欠陥の多い第二のp型クラッド層の上に第一のp型クラッド層を成長させると、結晶欠陥が第一のp型クラッド層にまで伝わってしまうので、結晶性の良い第一のp型クラッド層が成長しにくくなる。このため第二のp型クラッド層の膜厚が厚すぎると、発光素子の出力が低下する傾向にある。第二のp型クラッド層の膜厚の下限は特に限定するものではなく、例えば1原子層、2原子層にあたるような数オングストロームの膜厚で形成してもよい。

【0019】

【実施例】以下本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。以下の実施例はMOVPE法による成長方法を示している。

【0020】【実施例1】図1を元に実施例1について説明する。まず、TMG(トリメチルガリウム)とNH₃とを用い、反応容器にセットしたサファイア基板1のC面に500°CでGaNよりなるバッファ層2を500オングストロームの膜厚で成長させる。

【0021】次に温度を1050°Cまで上げ、TMG、NH₃に加えシランガスを用い、Siドープn型GaN

よりなるn型コンタクト層23を4μmの膜厚で成長させる。

【0022】続いて原料ガスにTMA(トリメチルアルミニウム)を加え、同じく1050°CでSiドープn型Al0.3Ga0.7N層よりなるn型クラッド層4を0.1μmの膜厚で成長させる。

【0023】次に温度を800°Cに下げ、TMG、TMI(トリメチルインジウム)、NH₃、シランガス、DEZ(ジエチルジンク)を用い、Si+Znドープn型In0.05Ga0.95Nよりなる活性層5を0.1μmの膜厚で成長させる。

【0024】続いて800°Cにて、TMG、TMI(トリメチルインジウム)、NH₃、Cp2Mg(シクロペンタジエニルマグネシウム)ガスを用い、Mgドープp型In0.01Ga0.99Nよりなる第二のp型クラッド層60を50オングストローム成長させる。

【0025】次に温度を1050°Cに上げ、TMG、TMA、NH₃、Cp2Mg(シクロペンタジエニルマグネシウム)を用い、Mgドープp型Al0.3Ga0.7Nよりなる第一のp型クラッド層6を0.1μmの膜厚で成長させる。

【0026】続いて1050°CでTMG、NH₃、Cp2Mgを用い、Mgドープp型GaNよりなるp型コンタクト層7を0.5μmの膜厚で成長させる。

【0027】反応終了後、温度を室温まで下げてウェーハを反応容器から取り出し、700°Cでウェーハのアニーリングを行い、p型層をさらに低抵抗化する。次に最上層のp型コンタクト層7の表面に所定の形状のマスクを形成し、n型コンタクト層3の表面が露出するまでエッチングする。エッチング後、n型コンタクト層3の表面にTiとAlよりなる負電極8、p型コンタクト層7の表面にNiとAuよりなる正電極9を形成する。電極形成後、ウェーハを350μm角のチップに分離した後、LED素子とした。このLED素子はIf20mAでVf3.6V、発光ピーク波長450nm、半値幅70nmの青色発光を示し、発光出力は3mWであった。さらに、このLEDの両電極に逆バイアスをかけて静電耐圧を測定したところ、400Vまで素子が破壊しなかった。

【0028】【実施例2】第二のp型クラッド層60の膜厚を100オングストロームとする他は実施例1と同様にしてLED素子を得たところ、発光出力は3mWと同一で、静電耐圧は450Vまで向上していた。

【0029】【実施例3】第二のp型クラッド層60の膜厚を200オングストロームとする他は実施例1と同様にしてLED素子を得たところ、発光出力は2.5mW、静電耐圧は550Vまで向上していた。

【0030】【実施例4】第二のp型クラッド層60の膜厚を300オングストロームとする他は実施例1と同様にしてLED素子を得たところ、静電耐圧は650V

まで向上したが、発光出力は1mWまで低下した。

【0031】【実施例5】第二のp型クラッド層60にMgドープp型GaNを10オングストロームの膜厚で形成する他は実施例1と同様にしてLED素子を得たところ、発光出力は実施例1と同じ3mW、静電耐圧は360Vであった。

【0032】【実施例6】図3は実施例6に係る発光素子の構造を示す模式的な断面図である。この発光素子が図1の発光素子と異なるところは、n型クラッド層4と活性層5との間に新たなバッファ層としてInを含むn型の窒化物半導体、またはn型GaNよりなる第二のn型クラッド層40を形成しているところである。この第二のクラッド層40は10オングストローム以上、0.1μm以下の膜厚で形成することが望ましく、さらに第二のn型クラッド層40と活性層5の膜厚を300オングストローム以上にすると、Inを含む第一のn型クラッド層40とInを含む活性層5とがバッファ層として作用し、n型クラッド層4、p型クラッド層6にクラックが入らず結晶性良く成長できる。さらに、この第二のn型クラッド層40を成長させることにより、不純物をドープしない活性層が実現でき、半値幅が狭く、出力の高い発光を得ることができる。

【0033】この第二のn型クラッド層40は、活性層5とAlとGaNとを含むn型クラッド層4との間のバッファ層として作用する。つまりInとGaNとを含む第二のn型クラッド層40が結晶の性質として柔らかい性質を有しているので、AlとGaNとを含むn型クラッド層4と活性層5との格子定数不整と熱膨張係数差によって生じる歪を吸収する働きがある。従って活性層5を膜厚が薄い量子構造を有するSQW、MQWとしても、活性層5、n型クラッド層4にクラックが入らないので、活性層を量子構造にしても活性層が弾性的に変形し、活性層の結晶欠陥が少なくなる。つまり活性層の膜厚が薄い状態においても、活性層の結晶性が良くなるので発光出力が増大する。さらに、活性層は膜厚を薄くしたことにより量子効果および励起子効果により発光出力が増大する。言い換えると、従来の発光素子では単一の活性層の膜厚を例えば1000オングストローム以上と厚くすることにより、クラッド層、活性層にクラックが入るのを防止していた。しかしながら活性層には常に熱膨張係数差、格子不整による歪が係っており、従来の発光素子では活性層の厚さが弾性的に変形可能な臨界膜厚を超えているので、弾性的に変形することができず、活性層中に多数の結晶欠陥を生じ、バンド間発光ではあまり光らない。この第二のn型クラッド層40を形成することにより、量子構造の活性層において、発光素子の発光出力を飛躍的に向上させることが可能である。

【0034】具体的には、実施例1においてn型クラッド層4を成長させた後、温度を800℃に下げ、TMG、TMI（トリメチルインジウム）、NH₃、シラン

ガスを用い、Siドープn型In0.01Ga0.99Nよりなる第二のn型クラッド層40を500オングストロームの膜厚で成長させる。

【0035】続いてTMG、TMI、NH₃を用い800℃でノンドープn型In0.05Ga0.95Nよりなる単一量子井戸構造の活性層5を80オングストロームの膜厚で成長させる。後は実施例1と同様にして、第二のp型クラッド層60と、第一のp型クラッド層6、p型コンタクト層7を成長させてLED素子としたところ、このLED素子は、If20mAでVf3.2V、発光ピーク波長400nmの青色発光を示し、発光出力は12mWであった。さらに、発光スペクトルの半値幅は20nmであり、非常に色純度の良い発光を示した。また静電耐圧も実施例1と同様に400Vであった。

【0036】【実施例7】実施例6において、活性層5の組成をノンドープIn0.05Ga0.95Nよりなる井戸層を25オングストロームと、ノンドープIn0.01Ga0.99Nよりなる障壁層を50オングストロームの膜厚で成長させる。この操作を13回繰り返し、最後に井戸層を積層して総厚1000オングストロームの活性層6を成長させた。後は実施例1と同様にして、第二のp型クラッド層60と、第一のp型クラッド層6、p型コンタクト層7を成長させてLED素子としたところ、このLED素子は、If20mAでVf3.2V、発光ピーク波長400nmの青色発光を示し、発光出力は12mWであった。さらに、発光スペクトルの半値幅は20nmであり、非常に色純度の良い発光を示した。また静電耐圧は500Vであった。これは単一量子井戸構造の活性層よりも、多重量子井戸構造の活性層を有する素子の方が静電耐圧が高いことを示している。

【0037】【実施例8】活性層5の膜厚を500オングストロームとする他は実施例6と同様にしてLED素子を得たところ、このLED素子は活性層の膜厚が厚くなつたので、発光出力は3mWまで低下したが、発光ピーク波長390nmで、半値幅20nmの青色発光を示し、静電耐圧は400Vであった。

【0038】【実施例9】第二のp型クラッド層60の膜厚を200オングストロームとする他は実施例6と同様にしてLED素子を得たところ、実施例6と同じく発光ピーク波長400nm、半値幅20nmの青色発光を示し、発光出力は10mW、静電耐圧は550Vまで向上していた。

【0039】

【発明の効果】従来の窒化物半導体発光素子では静電耐圧に弱く、特に乾燥した環境中では静電気により容易に素子が破壊してしまい信頼性に乏しかった。しかし本発明により発光素子の静電耐圧が向上するので、素子が容易に破壊されにくくなり信頼性が極めて向上した。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例に係る発光素子の構造を示

す模式断面図。

【図2】 従来の発光素子の構造を示す模式断面図。

【図3】 本発明の他の実施例に係る発光素子の構造を示す模式断面図。

【符号の説明】

1 ····· 基板

2 ····· バッファ層

3 ····· n型コンタクト層

* 4 ····· n型クラッド層

5 ····· 活性層

6 0 ····· 第二のp型クラッド層

6 ····· 第一のp型クラッド層

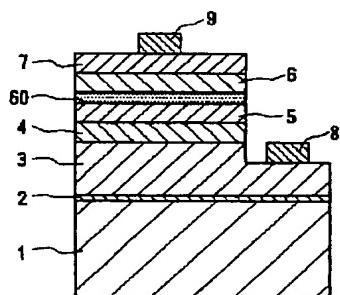
7 ····· p型コンタクト層

8 ····· 負電極

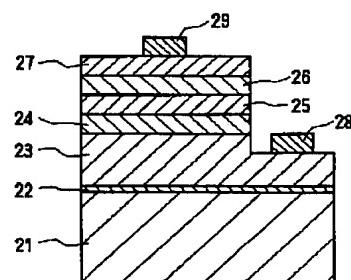
9 ····· 正電極

*

【図1】



【図2】



【図3】

